

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-15120
(P2001-15120A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9 M 5 H 0 1 8 Z 5 H 0 2 6
B 0 1 J 23/652		4/92	
H 0 1 M 4/92		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-185018	(71)出願人	000217228 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
(22)出願日	平成11年6月30日(1999.6.30)	(71)出願人	000218166 渡辺 政廣 山梨県甲府市和田町2421番地の8
		(72)発明者	多田 智之 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属 工業株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	100111774 弁理士 田中 大輔
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用触媒及び高分子固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【解決課題】 電極性能に優れると共に、耐一酸化炭素触媒被毒性が優れた高分子固体電解質型燃料電池用触媒及び高分子固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 本発明は、炭素粉末担体上に白金と2種以上の金属とが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、白金とルテニウムとモリブデンとが1:1~4:0.2~0.5(モル比)の比率で担持されていることを特徴とする。特に、この比率は白金とルテニウムとモリブデンとが1:1.5~2.5:0.25~0.4とするのが好ましい。また、両貴金属粒子を更に近接させて合金化した状態で担持させたとき、触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性は更に向上することとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素粉末担体上に白金と2種以上の金属とが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、白金とルテニウムとモリブデンとが1:1~4:0.2~0.5(モル比)の比率で担持されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項2】白金とルテニウムとモリブデンとが1:1.5~2.5:0.25~0.4(モル比)の比率で担持されている請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項3】白金とルテニウムとモリブデンとが合金化した状態で担持されている請求項1又は請求項2のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項4】担体は、直径600Å以下の細孔を全細孔に対して20%以下の割合で有し、比表面積が600~1200m²/gの炭素粉末である請求項1~請求項3のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項5】請求項1~請求項4のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒を含んでなる電極を水素極として備える高分子固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質型燃料電池用触媒、特に、耐一酸化炭素触媒被毒性が向上された高分子固体電解質型燃料電池用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は次世代の発電システムとして大いに期待されるものであり、その中で高分子固体電解質を電解質として用いる高分子固体電解質型燃料電池は、他の型の燃料電池と比較して低い温度で電力を取り出せ、かつコンパクトであることから、電気自動車用電源として有望視されている。

【0003】高分子固体電解質型燃料電池は、水素極及び空気極の2つの電極層と、これら電極に挟持される高分子固体電解質層とからなる積層構造として形成され、水素極に水素を空気極には酸素又は空気を供給し、それぞれの電極で生じる酸化、還元反応により電力を取り出すようにしている。そして、高分子固体電解質型燃料電池の両電極としては、電気化学的反応を促進させるための貴金属触媒、特に、白金を担持させた白金触媒と、水素極で発生する水素イオンを空気極まで伝達させるための固体電解質、との混合体が一般に適用されている。

【0004】ところで、高分子固体電解質型燃料電池の水素極へ燃料として供給される水素としては、その取り扱い性や、経済性等の観点から、メタノール等の液体燃料を改質して得られる水素の適用が検討されている。しかしながら、この改質によって得られる水素中には微量ながら不純物として一酸化炭素が含まれており、これが

触媒を失活させるという問題がある。これは、一酸化炭素が水素に比して白金に対する吸着能が高いことから、優先的に白金に吸着し水素の吸着・反応を阻害することによるものである。そして、このような燃料中の一酸化炭素による触媒被毒は、今後の燃料電池の普及に影響を及ぼすものである。

【0005】この一酸化炭素による触媒被毒の問題に対しては、白金粒子が単独で担持されるものに替えて、更にルテニウムを担持させた2元系触媒が有効であることが知られている。これは、ルテニウムの親水性を利用して、このルテニウムと結合したOH⁻が近接する白金上に吸着した一酸化炭素を酸化、除去させることにより達成されるものと考えられている。そして、この白金とルテニウムとが複合的に担持された触媒については、様々の検討例があり、その有効性についても確認されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高分子固体電解質型燃料電池の今後の活用を考えると、より耐一酸化炭素被毒性に優れた高分子固体電解質型燃料電池用触媒の開発が望まれる。特に、高分子固体電解質型燃料電池の自動車への適用を考えるならば、なるべくメンテナンスフリーの電源としての高分子固体電解質型燃料電池の必要性は大きい。

【0007】そこで、本発明は、電極性能を悪化させることなく、より耐一酸化炭素触媒被毒性が優れた高分子固体電解質型燃料電池用触媒及び高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明らは、まず、従来の白金とルテニウムとが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒について検討を行い、その問題点を明らかにし、これを改良することで上記目的を達成するに至った。

【0009】本発明者らによれば、白金/ルテニウム2元系触媒において、ルテニウムの担持比率を変化させたとき、触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性はルテニウムの割合を増加させるに従い向上するが、その効果には限界点がある。このような現象は次のような理由による。即ち、ルテニウムの担持比率を増加させることで、ルテニウム粒子が担体上の白金粒子近傍で析出する確率が増加するため、ルテニウム粒子が白金粒子に近接して担持され易くなり、上述したルテニウムの一酸化炭素除去効果が有効に発揮される。しかし、この傾向は一定比率までで現れるものであり、それ以上にルテニウムを添加しても担体上のほとんどの白金粒子近傍にルテニウム粒子が既に担持されていることから、余剰のルテニウム粒子は孤立した状態で担持され、このようなルテニウムは水素の酸化反応にも一酸化炭素の除去にも何の影響も及ぼさない。

【0010】そこで、本発明者らは、このような白金／ルテニウム2元系触媒の問題点を基に鋭意研究を行った結果、白金／ルテニウム2元系触媒に更に別の金属粒子を所定の比率で担持させることで、白金／ルテニウム2元系触媒の有する限界点以上の耐一酸化炭素触媒被毒性を示すことを見出したのである。即ち、本発明は、炭素粉末担体上に白金と2種以上の金属とが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒について、白金とルテニウムとモリブデンとが1:1~4:0.2~0.5(モル比)の比率で担持することとしたものである。このモリブデンを更に担持させることにより、従来以上の耐一酸化炭素触媒被毒性を示すメカニズムは必ずしも明確ではないが、本発明者らによる幾度もの試行の結果、白金とルテニウムとモリブデンとを1:1~4:0.2~0.5の範囲にすることで、従来の2元系触媒にはない著しい耐一酸化炭素触媒被毒性が発揮されることを見出した。

【0011】そして、この白金とルテニウムとモリブデンとの担持比率については、白金:ルテニウム:モリブデン=1:1.5~2.5:0.25~0.4とするのが特に好ましい。この範囲で特に触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性が高くなるからであり、更に、この範囲にしてルテニウムの比率を極力低減させることで触媒のコストダウンに繋がるからである。

【0012】更に、本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池用触媒は、各金属が合金化した状態である方が耐一酸化炭素触媒被毒性に優れる。この白金とルテニウムとモリブデンとが合金化した触媒は、触媒に熱処理を施すことで製造することができる。そして、この熱処理による合金化は600℃~900℃の範囲で行うのが好ましい。600℃以下では貴金属粒子の合金化が不完全である一方、900℃以上では触媒粒子の凝集が進んで粒径が過大となり、触媒の活性に影響を与えるからである。

【0013】以上のように、本発明においては、従来の白金／ルテニウム2元系触媒に更に第3の金属としてモリブデンを所定比率で担持させることで、従来にない優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を示すものである。本発明者らは、この触媒をより有効に機能させるため、これら貴金属を担持させる担体についても検討を行った。その結果、直径60オングストローム以下の細孔を全細孔に対して20%以下の割合で有し、比表面積が600~1200m²/gの炭素粉末が担体として特に好ましいとの結論に至った。その理由としては以下のようなものが考えられている。

【0014】上述したように、高分子固体電解質型燃料電池の水素極の電極は、電極反応を促進させる触媒と電極反応により生じる水素イオンを伝達させる固体電解質との混合体である。そして、触媒の担体となる炭素微粉末は無数の細孔を有し貴金属粒子はこの細孔の内部に

で担持されている。しかし、固体電解質粒子は貴金属粒子に比べて粒径が過大であり、直径60オングストローム以下の極微小細孔には侵入することができない。従って、このような極微小細孔中にある貴金属粒子上で生じた水素イオンは固体電解質に伝達されない。即ち、高分子固体電解質型燃料電池用触媒にあつては、担体中の極微小細孔が全細孔に占める割合と触媒の利用効率とに密接な関係がある。そこで、本発明では、担体の細孔分布を細孔の全細孔に対する割合を20%以下と制限し、触媒の利用効率を確保することとしたものである。

【0015】また、担体の比表面積を600~1200m²/gの範囲とするのは、比表面積を600m²/g以上とし、触媒が付着する面積を増加させることができるので貴金属粒子を高い状態で分散することができる一方、比表面積1200m²/g以上とあまりに大きくすると、触媒の利用効率を低下させる極微小細孔の割合が増加するからである。即ち、比表面積を上記の範囲とすることで、貴金属粒子を高い状態で分散させ触媒単位質量あたりの活性を向上させる一方、触媒の利用効率を確保することができるのである。

【0016】このように、本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池用触媒は、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れ、この高分子固体電解質型燃料電池用触媒を含んでなる電極を水素極として備える高分子固体電解質型燃料電池は、一酸化炭素による電極性能の悪化も少なく良好な電池性能を維持することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施例を比較例と共に示す。

【0018】本実施形態では、予め炭素粉末に白金を担持させた白金触媒を作製し、ルテニウムを担持させることで、まず白金／ルテニウム2元系触媒を製造し、更にこの2元系触媒をモリブデン化合物溶液に含浸させることでモリブデンを担持させることにより製造している。その詳細は以下の通りであるが、このように白金、ルテニウム及びモリブデンの担持工程を別々にするのは、白金とルテニウムとをなるべく近接した状態で担持させるためである。

【0019】[担体の選択] 本実施形態で担体として使用した炭素微粉末(商品名:ケッチェンブラックEC)の細孔分布を図1に示す。細孔分布の測定はガス吸着法により行っている。この図で示されるように、本実施形態で使用した本発明に係る触媒の担体となる炭素粉末は、数十オングストロームオーダーの微小径細孔の全細孔に対する比率が低い。また、この担体の比表面積をBET1点法にて測定したところ、800m²/gであった。

【0020】[白金触媒の調整] 0.3wt%の白金を含む白金溶液2233g(白金含有量:6.70g)に前記炭素粉末を10g混合させ攪拌後、還元剤として

100%エタノール250ml添加した。この溶液を沸点(約95℃)で6時間、攪拌、混合し、白金を炭素粉末に担持させ、白金触媒を製造した。

【0021】[ルテニウムの担持] 0.3wt%のルテニウムを含有するルテニウム溶液1553g(ルテニウム含有量: 4.66g)に、上記白金触媒15gを浸漬させた。さらに100%エタノール170mlを添加し、この混合溶液を沸点(約95℃)で6時間、攪拌させて反応させた。反応終了後、ろ過、洗浄して60℃で乾燥させて触媒を得た。

【0022】[モリブデンの担持] 0.4wt%のモリブデンを含有するモリブデン溶液218g(モリブデン含有量: 0.87g)に、以上の操作により製造した白金/ルテニウム2元系触媒17.4gを浸漬させた。そしてこの混合溶液を1時間、攪拌し、ろ過、洗浄して60℃で乾燥させて触媒を得た。

【0023】[熱処理] 白金とルテニウムとモリブデンとの合金化熱処理は、50%水素ガス(窒素バランス)中で、1時間、900℃に保持することにより行った。

【0024】以上の操作により製造された、白金/ルテニウム/モリブデン触媒の各担持金属の比率は1:1.5:0.33である。この比率は、混合溶液のルテニウム含有量及びモリブデン含有量を変化させることにより容易に制御することができる。

【0025】

【比較例】本実施形態の高分子固体電解質型燃料電池用触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性を確認するために、従来の白金/ルテニウム2元系触媒を製造した。但し、その製造方法については本実施形態とほぼ同様である。即ち、白金とルテニウムとの担持工程を別々とし、予め上記炭素粉末に白金を担持させた白金触媒を作製し、これをルテニウム化合物水溶液に浸漬し、さらに還元剤を添加して、ルテニウムイオンを還元、担持させて白金/ルテニウム2元系触媒を製造した。また、ルテニウムの担持比率もルテニウム水溶液の量を変化させることで行った。

【0026】

【実験例1】上記製造方法により、モリブデンの担持比率を0.33に固定し、ルテニウムの担持比率を変化させて製造した、白金/ルテニウム/モリブデン触媒及び白金/ルテニウム2元系触媒について、ハーフセルにおける水素極の分極値を測定し各触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性の評価を行った。測定は、100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中で行っている。その測定結果を図2に示す。図2では、縦軸に電流密度500mA/cm²における分極値を、横軸には白金を1としたときのルテニウムの担持比をとり、各比で作製した触媒の分極値をプロットした。

【0027】図2より、まず、白金/ルテニウム2元系触媒においては、ルテニウムを白金の1.5倍(白金:

ルテニウム=1:1.5)担持した段階で、分極値は約40mVの飽和点に達していることがわかる。即ち、白金/ルテニウム2元系触媒においては、ルテニウムの比率を白金に対し1.5倍以上としても耐一酸化炭素触媒被毒性の向上は見られない。

【0028】一方、本発明に係る白金/ルテニウム/モリブデン3元系触媒は、この2元系触媒でみられる分極値の飽和点よりも低い分極値を示すことがわかる。即ち、本発明に係る白金/ルテニウム/モリブデン3元系触媒は白金/ルテニウム2元系触媒に比べて優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を示すことが確認された。

【0029】

【実験例2】次に、この3元系触媒におけるモリブデンの比率についての検討結果を図3に示す。図3は、モリブデンの比率を変化させた触媒でのハーフセルにおける水素極の分極値を測定した結果である。測定は、上記と同様、100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中で行った。図3では、縦軸に電流密度500mA/cm²における分極値を、横軸には白金を1としたときのモリブデンの担持比率をとり、各比率で作製された電極触媒の分極値をプロットした。また、この実験例では、ルテニウム比率を1.5(白金を1とする)とした。これは、上述のように従来の白金/ルテニウム2元系触媒では、ルテニウムの比率を1.5としたときに分極値が最小となるからである。

【0030】図3から示されるように、本発明のように白金/ルテニウム2元系触媒にモリブデンを更に添加することで、従来の白金/ルテニウム2元系触媒における最小値(40mV)以下の分極値が得られることがわかった。特に、モリブデンの比率を0.25~0.4の範囲にすることで分極値は極小となり、本発明の3元系触媒は、この範囲において耐一酸化炭素触媒被毒性が著しく優れていることが確認された。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、従来の白金/ルテニウム2元系触媒より耐一酸化炭素触媒被毒性が著しく優れた高分子固体電解質型燃料電池用触媒を得ることができる。また、本発明の触媒は、適当な炭素微粉末を担体として用い、金属担持後に熱処理を施すことで担持された金属を合金化させることができ、より高い耐一酸化炭素触媒被毒性を有する触媒を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

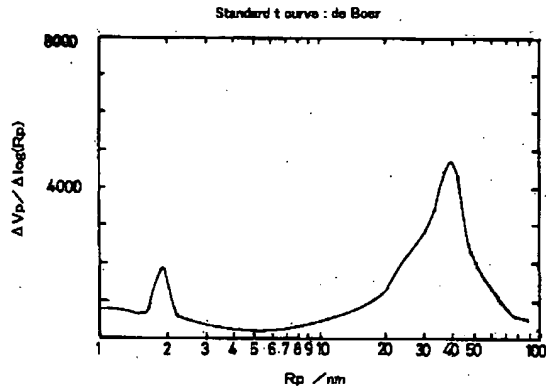
【図1】本実施形態で用いた炭素粉末担体の細孔分布を示すグラフ。

【図2】異なる白金/ルテニウム比(白金:モリブデン=3:1に固定)で担持させた複合触媒の水素極ハーフセル電池性能の比較を示すグラフ。

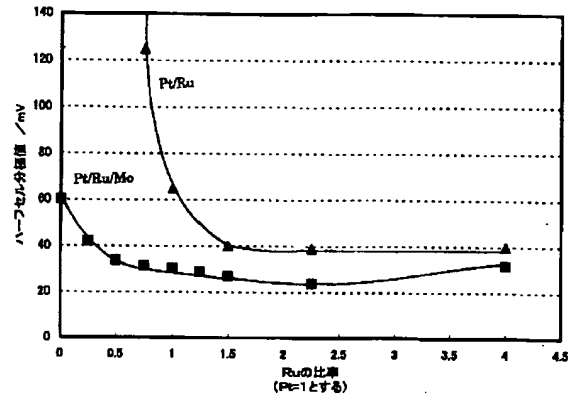
【図3】モリブデンの比率を変化させたときの、白金/ルテニウム/モリブデン触媒の水素極ハーフセル電池性

能の比較を示すグラフ。

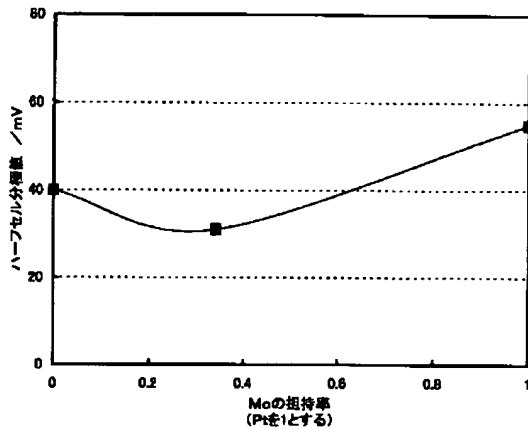
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H 0 1 M 8/10

識別記号

F I
B 0 1 J 23/64

サーチワード(参考)
1 0 3 M

- (72) 発明者 井上 昌彦
神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内
- (72) 発明者 山本 夕美
神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA04 AA09 AA12 BA08A
BA08B BA08C BC59A BC59B
BC59C BC70A BC70B BC70C
BC75A BC75B BC75C CC32
DA06 EC04X EC04Y EC05X
EC05Y EC09X EC09Y EC14X
EC14Y ED07 FA02 FB14
FB19 FB20 FB44
5H018 AA06 AS02 EE02 EE03 EE05
EE10 HH02 HH04 HH05
5H026 AA06 EE02 EE05 EE08 HH02
HH04 HH05